

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(2)

(11)Publication number : 10-097856

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/52
C01G 53/04

(21)Application number : 08-250474

(71)Applicant : TANAKA KAGAKU
KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 20.09.1996

(72)Inventor : USUI TAKESHI
MAKINO TETSUJI
IIDA TOKUYOSHI

(54) NICKEL HYDROXIDE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dense nickel hydroxide used as a positive electrode in an alkaline storage battery, which has a higher utilization factor and a cycle with suppressed degradation under higher temperature.

SOLUTION: A dense nickel hydroxide used as a positive active material in an alkaline storage battery comprises a solid solution including 3 to 8% by weight of zinc, 0.5 to 5% by weight of cobalt, and 0.1 to 3% by weight of at least either of yttrium and calcium. The nickel hydroxide has, in its (101) plane by the X-ray diffraction, peak widths at half height of 0.85 to $1.2^\circ / 2\theta$, tapping densities of 2.0 g/cc or more, specific surface areas of eight to 30m²/g, and mean particle sizes of five to 15 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-97856

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/52

H 0 1 M 4/52

C 0 1 G 53/04

C 0 1 G 53/04

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-250474

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月20日

(71) 出願人 592197418

株式会社田中化学研究所

福井県福井市白方町45字砂浜割 5 番10

(72) 発明者 白井 猛

福井県福井市白方町45字砂浜割 5 番10 株
式会社田中化学研究所内

(72) 発明者 牧野 哲可

福井県福井市白方町45字砂浜割 5 番10 株
式会社田中化学研究所内

(72) 発明者 飯田 得代志

福井県福井市白方町45字砂浜割 5 番10 株
式会社田中化学研究所内

(74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外 5 名)

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用水酸化ニッケル及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ蓄電池の正極用として、高温下で、高い利用率を持ち、サイクル劣化の少ない高密度水酸化ニッケルを提供する。

【解決手段】 アルカリ蓄電池の正極活物質として用いられる水酸化ニッケルにおいて、Znが3～8重量%、コバルトが0.5～5重量%、イットリウムまたはカルシウムの少なくとも1種以上が0.1～3重量%を固溶し、X線回折における(101)面ピークの半値幅が0.85～1.2°/2θ、タッピング密度が2.0g/cc以上、比表面積が8～30m²/g、平均粒径が5～15μmであることを特徴とする請求項1の高密度水酸化ニッケル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ蓄電池の正極活物質として用いられる水酸化ニッケルにおいて、Znが3～8重量%、コバルトが0.5～5重量%、及びイットリウムまたはカルシウムの少なくとも1種以上が0.1～3重量%を固溶し、X線回折における(101)面ピークの半値幅が $0.85 \sim 1.2^\circ / 2\theta$ 、タッピング密度が 2.0 g/cc 以上、比表面積が $8 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする高密度水酸化ニッケル。

【請求項2】 反応槽内に、亜鉛、コバルト、並びにカルシウム及び/またはイットリウムを含むニッケル塩水溶液、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、連続に取り出すことを特徴とする請求項1の高密度水酸化ニッケルの製造方法。

【請求項3】 反応槽内の塩濃度を $50 \sim 200 \text{ mS/cm}$ の範囲で $\pm 5 \text{ mS/cm}$ 内に制御し、アンモニウムイオン濃度を $1 \sim 10 \text{ g/l}$ の範囲で $\pm 0.5 \text{ g/l}$ 内に制御し、反応pHを $11.0 \sim 13.0$ の範囲で ± 0.5 以内に保持し、反応温度を $25 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲で $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 内に保持しながら、水酸化ニッケルを連続に取り出すことを特徴とする請求項2の高密度水酸化ニッケルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、亜鉛、水素吸蔵合金等を負極とするアルカリ蓄電池用の正極活物質たる高密度水酸化ニッケル及びその製造法に関するものである。

【0002】

【発明の属する技術分野】近年、携帯電話やノートパソコン等のコードレス電子機器の電池として、アルカリ蓄電池が用いられているが、高容量化及び高温特性の改良が求められている。一方、電気自動車用電池として、アルカリ蓄電池の中でも、特にニッケル酸化物を正極とし、水素吸蔵合金を負極とするアルカリ蓄電池、即ち、ニッケル-水素電池が注目されている。ニッケル-水素電池は、高容量及びサイクル寿命で他の電池より有力視されているが、 45°C 以上の高温下における高容量化及び長サイクル寿命が求められている。ポータブル用及び電気自動車用にかかわらず、正極活物質においても、同様に高温下における高容量化及び長サイクル寿命に寄与する材料の開発が求められている。そこで、これらの特性を満足させるため、様々な提案がなされている。

【0003】1) 特開平8-162111では、水酸化ニッケルにイットリウム及び亜鉛を固溶させて、高容量及び電極膨潤の抑制を達成している。

2) 特開平7-201326では、水酸化ニッケルにカルシウム及び亜鉛を固溶させて、充放電サイクルに伴う利用率の低下及び電極膨潤の抑制を達成している。

3) 特開平5-314983では、水酸化ニッケルと水酸化カルシウムを混合し、初期充電を工夫して、高温時の利用率を向上させている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、1)の方法では、高温特性即ち、高温時の充電効率及び放電容量についての記述がなく、高温対応に適しているどうかは不明である。2)の方法では、1)と同様、 25°C での比較しかなく、高温での特性は不明である。3)の方法では、初期活性化を工夫しなければ特性がでない。

【0005】よって、上述のような水酸化ニッケルの製造法では、アルカリ蓄電池の正極用としてはまだ不十分であり、高温下で、安定した高い利用率を持ち、サイクル劣化の少ない高密度水酸化ニッケルの開発が重要な課題となっている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルカリ蓄電池の正極用として用いられる最適な水酸化ニッケルにおいて、Znが3～8重量%、コバルトが0.5～5重量%、イットリウムまたはカルシウムの少なくとも1種以上が0.1～3重量%を固溶し、X線回折における(101)面ピークの半値幅が $0.85 \sim 1.2^\circ / 2\theta$ 、タッピング密度が 2.0 g/cc 以上、比表面積が $8 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である高密度水酸化ニッケルを提供することを目的とする。

【0007】本発明は、反応槽に、コバルト、並びにカルシウム及び/またはイットリウムを含むニッケル塩水溶液、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を連続供給し、連続結晶成長させ、得られた沈殿物を連続に取り出すことにより、高密度水酸化ニッケルを製造するものである。

【0008】この時、反応槽内の塩濃度、アンモニウムイオン濃度、pH、温度を一定範囲内に維持することにより、結晶度、タッピング密度、比表面積、粒子径等の粉体物性が良く制御された水酸化ニッケルを得ることができる。

【0009】即ち、Znが3～8重量%、コバルトが0.5～5重量%、及びイットリウムまたはカルシウムの少なくとも1種以上が0.1～3重量%を固溶し、X線回折における(101)面ピークの半値幅が $0.85 \sim 1.2^\circ / 2\theta$ 、タッピング密度が 2.0 g/cc 以上、比表面積が $8 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である高密度水酸化ニッケルが得られる。

【0010】前記水酸化ニッケルは、槽内の塩濃度を $50 \sim 200 \text{ mS/cm}$ の範囲で $\pm 5 \text{ mS/cm}$ 内に保持し、アンモニウムイオン濃度を $1 \sim 10 \text{ g/l}$ の範囲で $\pm 0.5 \text{ g/l}$ 内に保持することにより得られる。

【0011】又、前記水酸化ニッケルは、反応pHを $11.0 \sim 13.0$ の範囲で ± 0.5 以内に保持し、反応温度を $25 \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲で $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 内に保持すること

により得られる。

【0012】塩濃度の調節剤としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。

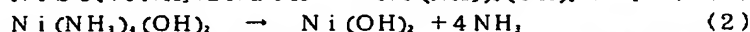
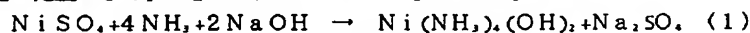
【0013】カルシウム塩としては、硫酸塩以外の硝酸塩や酢酸塩やシュウ酸塩等が用いられる。硫酸カルシウムは水に難溶性であるので用いない。

【0014】

【発明の実施の形態】一般に水溶液中より固体結晶を析出する際、その濃度勾配が大きいと微粒子の析出が多くなる。つまり、水溶液中より固体結晶を析出させるメカニズムは、水溶液が準飽和状態→飽和状態→過飽和状態→結晶析出となる。粒子を成長させるには上記メカニズムをできるだけゆっくりスムーズに行う必要があり、そのためには、飽和状態付近の濃度勾配を小さく取る必要がある。

【0015】ところが、水酸化ニッケルの溶解度曲線はpHに対し、非常に大きく変化する。つまり、水溶液中で、pHに対するニッケルの濃度勾配が非常に大きい。従って、通常の方法では微粒子の生成しか望めない。本発明においては、ニッケルをアンモニウム錯塩とすることにより、水溶液中でのpHに対するニッケルの濃度勾配を小さくし粒子の成長を行った。

【0016】3成分を一定量にしてpHをコントロール*



請求項3で反応条件を限定した理由は次のとおりである。

【0020】・槽内の塩濃度

<50(mS/cm) 結晶成長が抑制され、低密度のものしか得られない。

>200(mS/cm) ニッケル塩水溶液が結晶化しやすくなり、安定供給できなくなる。

>±5(mS/cm) 5以上にばらつきが大きくなると、結晶度の不揃いが多くなる。

【0021】・槽内のアンモニウムイオン濃度

<1(q/l) 錯塩の形成が少なくなり、微小粒子が多くなる。安定化が困難となる。

>10(q/l) 水酸化ニッケルの中のアンモニア残量が多くなる。

>±0.5(q/l) 0.5以上にばらつきが大きくなると、結晶度の不揃いが多くなる。

【0022】・槽内の反応pH

<11.0 結晶成長が速くなり、結晶が大きくなりすぎる。

>13.0 結晶成長が抑制され、低密度のものしか得られない。

>±0.05 結晶のばらつき及び粒子径の分布幅が小さくなる。

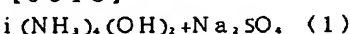
【0023】・槽内の反応温度

*するだけでは、アンモニアの分解や蒸発により液中のアンモニウムイオン濃度が変化し、アンモニウム錯塩から生じる結晶核の発生が不安定になる。液中のアンモニウムイオン濃度をコントロールすることによって初めて結晶核の発生が一定となり、粒子の成長度が揃ったものとなる。

【0017】上記メカニズムの状態を保持するには、必要とするニッケル量に見合うアンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物を常に必要とするため、反応工程は連続とする。ここで、攪拌速度を早くすることにより、粒子同士の研磨作用が合わさり、研磨・成長を繰り返しながら、流動性の伴う球状の高密度水酸化ニッケルが得られる。

【0018】なお、本発明における反応で使用されたアンモニウムイオン供給体は、反応式(1)、(2)で表されるごとく、反応中間体として使用されるものである。ニッケル塩、アンモニウムイオン供給体、アルカリ金属水酸化物をそれぞれ硫酸ニッケル、アンモニア、水酸化ナトリウムの場合を示す(式を単純にするため、コバルト、カルシウム、イットリウムは省いたが同じようにアンモニウム錯塩を経由する)。式から明かなように、4当量以上のアンモニアは必要なく、せいぜい0.5当量程度の少量で済む。

【0019】



<25℃ 無機塩の結晶が析出しやすくなり、高濃度が維持できない。

>85℃ pH計による調整が困難になる。

>±0.5℃ 結晶のばらつき及び粒子径の分布幅が小さくなる。

【0024】請求項1で、水酸化ニッケル中の固溶元素の作用と範囲限定の理由は次のとおりである。

【0025】・Zn添加は、水酸化ニッケルの結晶格子を歪め、プロトンの移動をスムーズにするため、充電副生成物で、利用率の低いγ-NiOOHの生成を抑制する効果がある。

【0026】数値限定理由:

<3 (%) γ-NiOOH生成抑制の効果が

少ない。即ち、電極が膨潤して、サイクル劣化を招く。

>8 (%) ニッケル含量が少なくなり、容量

が低下する。また、粒子成長が遅くなり、高密度の水酸化ニッケルが得られにくい。

【0027】・Co添加は、充電時のβ-Ni(OH)2のβ-NiOOHへの変換をスムーズにし、Znとの複合添加により高温時における酸素発生競合反応を抑制する効果がある。

【0028】数値限定理由:

<0.5 (%) 高温特性改良の効果がでない。

>5 (%) 放電電位を下げる。ニッケル含量

が少なくなり、容量が低下する。Znとの複合固溶において、高密度の水酸化ニッケルが得られにくい。

【0029】・Y添加は、Znとの複合添加により、高温時における充電副生成物で、利用率の低い γ -Ni(OH)の生成を抑制し、電極膨潤を抑制する効果がある。

【0030】数値限定理由：

<0.1 (%) 高温特性改良の効果がでない。サイクル改善効果がでない。

>3 (%) ニッケル含量が少なくなり、容量が低下する。Zn及びCoとの複合固溶において、高密度の水酸化ニッケルが得られにくい。

【0031】・Ca添加は、高温時における利用率を向上させる効果がある。

【0032】数値限定理由：

<0.1 (%) 高温特性改良の効果がでない。サイクル改善効果がでない。

>3 (%) ニッケル含量が少なくなり、容量が低下する。Zn及びCoとの複合固溶において、高密度の水酸化ニッケルが得られにくい。

【0033】請求項1で、水酸化ニッケルの物性を限定した理由は次のとおりである。

【0034】・X線回折における(101)面ピークの半値幅

<0.85(°) 液中でのプロトンの移動がスムーズでない。

>1.2(°) 結晶が崩れる。

【0035】・タッピング密度

<2.0 (g/cc) 充填性が悪くなる。

【0036】・比表面積

* <8 (m²/g) 巨大粒子が増え、充填性が悪くなる。

>30 (m²/g) 空孔容積が増大する。

【0037】・平均粒径

<5 (μ) 微粒子が増え、充填性が悪くなる。

>20 (μ) 巨大粒子が増え、充填性が悪くなる。

【0038】

【実施例】

(実施例1) 攪拌機付きの反応槽に、2mol/Lの硝酸ニッケル水溶液、0.13mol/Lの硝酸亜鉛水溶液、0.035mol/Lの硝酸コバルト水溶液、0.058mol/Lの硝酸カルシウム水溶液と、5mol/Lの硝酸アンモニウム水溶液を連続投入しながら、10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を反応槽内のpHが自動的に12.0に維持されるように投入した。また、硝酸ナトリウムを添加し、塩濃度を100mS/cmに調節し、反応槽内の温度は40℃に維持し、攪拌機より常に攪拌した。生成した水酸化物はオーバーフロー管よりオーバーフローさせて取り出し、水洗、脱水、乾燥処理した。このようにして、高密度水酸化ニッケルを得た。

【0039】(実施例2～5及び比較例1～4) 製造手順は実施例1と同様であるが、添加元素、その配合比、反応条件を変更した。表1にそれらを示す。

【0040】

【表1】

*

	Zn (mol/L)	Co (mol/L)	Ca (mol/L)	Y (mol/L)	塩濃度 (mS/cm)	添加温度 (g/L)	pH	温度 (℃)
実施例1	0.13	0.035	0.058	0	100	2	12.0	40
実施例2	0.15	0.035	0	0.0088	120	8	12.5	45
実施例3	0.26	0.045	0.028	0	60	3	11.5	40
実施例4	0.10	0.12	0.032	0.011	180	5	11.0	50
実施例5	0.11	0.13	0.071	0.024	150	10	12.5	60
比較例1	0.067	0	0.028	0.013	40	3	12.0	40
比較例2	0.13	0.035	0	0	100	0.5	12.0	20
比較例3	0.18	0.035	0.17	0	150	4	11.8	50
比較例4	0.17	0.035	0	0.07	250	4	12.0	50

【0041】(物性の測定方法)

【表2】

項 目	測 定 方 法
Zn, Co, Ca, Y	ICP (セイコー電子製 SPS7000S) を使用。
タッピング密度	SEISLON TAPDENSER KYT3000を用いる。20ccセルの重量を測定する。(A) 480meshフルイで本品を自然落下して充填する。200回のタッピング後セルの重量(B)と充填容積(C)を測定し、算出する。(B-A)/C。
半価幅	(101) 面…X線回折装置(理学電機製RINT2000)を用い、3θ 4deg. で測定。
比表面積	窒素を吸着質とし、「オートソープ1」(クワンタークロム社製)を用いBET法で求め、算出する。
平均粒径	粒度分布計(堀場製作所製、LA910)を用いた。レーザー法により測定し、累積50%に相当する値を求める。

【0042】

* * 【表3】

表1の実施例及び比較例を、表2の測定方法で、粉体物性を測定した。

	Zn (%)	Co (%)	Ca (%)	Y (%)	タッピング 密度 (cc/g)	半価幅 [(101) (")]	比表面積 (m ² /g)	平均粒径 (μ)
実施例1	4.0	0.9	1.1	0	2.18	1.002	18.2	10.5
実施例2	4.8	1.0	0	0.4	2.10	0.974	17.1	11.9
実施例3	7.7	1.2	0.5	0	2.01	0.903	12.7	7.3
実施例4	3.2	3.3	0.6	0.5	2.08	0.982	13.6	8.8
実施例5	3.1	5.0	1.8	0.9	2.04	0.875	10.4	8.5
比較例1	2.2	0	0.5	0.8	2.16	0.923	18.1	8.3
比較例2	4.1	1.1	0	0	2.14	0.954	16.8	10.5
比較例3	5.2	1.0	3.1	0	1.75	0.833	12.2	4.2
比較例4	5.0	0.9	0	2.9	1.82	0.819	9.6	3.6

【0043】(電池としての評価方法) 実施例1～5及び比較例1～4で得た各水酸化ニッケルを用いて、それぞれ正極を作製した。即ち、水酸化ニッケルに、少量の一酸化コバルト粉末を混合し、この混合物をCMC(カルボキシメチルセルロース)水溶液を加えてペースト状とし、支持体である発泡ニッケル基体に充填し、乾燥加圧して正極とした。この正極を、カドミウム負極を相手極として、水酸化カリウム水溶液中で充放電して、活物質利用率及び充放電サイクル寿命を測定した。この時、温度は50℃に保持した。

【0044】活物質利用率は次のようにして求めた。即ち、正極の理論容量に対しての0.1Cの充電電流で理

論容量の150%まで充電を行い、その後、1/5Cの放電電流で1.0Vまで放電を行い、理論容量に対する実測放電容量を百分率で表した。

活物質利用率(%) = (1.0Vまでに放電容量/水酸化ニッケル理論容量) × 100

【0045】サイクル寿命は、1Cの充電電流で1時間充電し、30分休止後、1Cの放電電流で1.0Vまでの連続放電し、この充放電を繰り返し、初期の連続放電時間に対して60%まで放電時間が低下した時点とし

た。得られた活物質利用率を表4に示す。

【0046】

【表4】

	活動量利用率 (%)	充放電サイクル寿命 (サイクル)
実施例1	96	560
実施例2	94	543
実施例3	97	579
実施例4	95	551
実施例5	93	524
比較例1	90	435
比較例2	88	468
比較例3	89	452
比較例4	86	472

【0047】表4の実施例と比較例との比較において、Znが3～8重量%、コバルトが0.5～5重量%、イットリウムまたはカルシウムの少なくとも1種以上が0.1～3重量%を固溶し、X線回折における(101)面ピークの半値幅が $0.85 \sim 1.2^\circ / 2\theta$ 、タッピング密度が 2.0 g/cc 以上、比表面積が $8 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径が $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である水酸化ニッケルを用いることにより、高温時の高利用率と長サイクル寿

命が達成される。

【0048】

【発明の効果】以上の説明で明かなように、本発明は、アルカリ蓄電池のペースト式ニッケル正極用として、高温での利用率が高く、サイクル寿命の長い、高密度水酸化ニッケルを提供するものであり、極めて工業的価値は大である。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-097856

(43)Date of publication of application : 14.04.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/52
C01G 53/04

(21)Application number : 08-250474

(71)Applicant : TANAKA KAGAKU
KENKYUSHO:KK

(22)Date of filing : 20.09.1996

(72)Inventor : USUI TAKESHI
MAKINO TETSUJI
IIDA TOKUYOSHI

(54) NICKEL HYDROXIDE FOR ALKALINE STORAGE BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dense nickel hydroxide used as a positive electrode in an alkaline storage battery, which has a higher utilization factor and a cycle with suppressed degradation under higher temperature.

SOLUTION: A dense nickel hydroxide used as a positive active material in an alkaline storage battery comprises a solid solution including 3 to 8% by weight of zinc, 0.5 to 5% by weight of cobalt, and 0.1 to 3% by weight of at least either of yttrium and calcium. The nickel hydroxide has, in its (101) plane by the X-ray diffraction, peak widths at half height of 0.85 to 1.2°/2θ, tapping densities of 2.0 g/cc or more, specific surface areas of eight to 30m²/g, and mean particle sizes of five to 15μm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In nickel hydroxide used as positive active material of an alkaline battery Three to 8% of the weight, Zn dissolves [at least one or more sorts of 0.5 - 5 % of the weight and an yttrium, or calcium], and cobalt dissolves 0.1 - 3 % of the weight. High density nickel hydroxide with which the field full width at half maximum in an X diffraction (101) is characterized by 2.0g [cc] /or more and specific surface area being [8-30m²/g and mean particle diameter] 5-20 micrometers for 0.85-1.2degree/2theta, and tapping density.

[Claim 2] A manufacture method of high density nickel hydroxide of claim 1 which carries out continuation supply of zinc, cobalt, a nickel salt aqueous solution that contains calcium and/or an yttrium in a list, an ammonium ion supply object, and the alkali-metal hydroxide into a reaction vessel, is made to carry out continuation crystal growth and is characterized by taking out to continuation.

[Claim 3] A manufacture method of high density nickel hydroxide of claim 2 characterized by taking out nickel hydroxide to continuation while control salt concentration in a reaction vessel in the range of 50 - 200 mS/cm in **5 mS/cm, ammonium ion concentration is controlled in the range of 1 - 10 g/l in **0.5 g/l, a reaction pH is held in **0.05 in 11.0-13.0 and reaction temperature is held in **0.5 ** in 25-80 degrees C.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the positive-active-material slack high density nickel hydroxide for the alkaline batteries which use zinc, a hydrogen storing metal alloy, etc. as a negative electrode, and its manufacturing method.

[0002]

[The technical field to which invention belongs] In recent years, as a cell of cordless electronic equipment, such as a cellular phone and a notebook sized personal computer, although the alkaline battery is used, high-capacity-izing and amelioration of an elevated-temperature property are called for. The alkaline battery which uses especially a nickel oxide as a positive electrode, and, on the other hand, uses a hydrogen storing metal alloy as a negative electrode also in an alkaline battery as a cell for electric vehicles, i.e., a nickel hydride battery, attracts attention. Although the nickel hydride battery is seen as a hopeful from other cells by high capacity and the cycle life, high-capacity-izing and the long cycle life under an elevated temperature 45 degrees C or more are searched for. Irrespective of the object for portable, and the object for electric vehicles, it also sets to positive active material and development of the material similarly contributed to high-capacity-izing and the long cycle life under an elevated temperature is called for. Then, various proposals are made in order to satisfy these properties.

[0003] 1) In JP,8-162111,A, an yttrium and zinc were made to dissolve to nickel hydroxide, and control of high capacity and electrode swelling is attained.

2) In JP,7-201326,A, calcium and zinc were made to dissolve to nickel hydroxide, and the decline in the utilization factor accompanying a charge-and-discharge cycle and control of electrode swelling are attained.

3) In JP,5-314983,A, a calcium hydroxide is mixed with nickel hydroxide, initial charge is devised, and the utilization factor at the time of an elevated temperature is raised.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is unknown how [that there is no description in an elevated-temperature property, i.e., the charging efficiency at the time of an elevated temperature, and discharge capacity, and is suitable for elevated-temperature correspondence by the method of 1] it is. By the method of 2), like 1, there is only a comparison at 25 degrees C and the property in an elevated temperature is unknown. By the method of 3), if initial activity-ization is not devised, a property does not come out.

[0005] Therefore, in the manufacturing method of the above nickel hydroxide, as an object for the positive electrodes of an alkaline battery, it is still inadequate, and under the elevated temperature, it has the stable high utilization factor and development of high density nickel hydroxide with little cycle deterioration has been an important technical problem.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In optimal nickel hydroxide with which this invention is used as an object for the positive electrodes of an alkaline battery Three to 8% of the weight, 0.5 to 5% of the weight, Zn dissolves [at least one or more sorts of an yttrium or calcium], and cobalt dissolves 0.1 - 3 % of the weight. The field full width at half maximum in an X diffraction (101) aims to let 0.85-1.2degree/2theta, and tapping density for 2.0g [cc] /or more and specific surface area offer high density nickel hydroxide 8-20m²/g and whose mean particle diameter are 5-20 micrometers.

[0007] This invention manufactures high density nickel hydroxide by carrying out continuation supply, carrying out continuation crystal growth of a nickel salt aqueous solution with which cobalt is included in a reaction vessel and it includes calcium and/or an yttrium in a list, an ammonium ion supply object, and the alkali-metal hydroxide, and taking out obtained precipitate to continuation.

[0008] At this time, nickel hydroxide by which fine-particles physical properties, such as crystallinity, tapping density, specific surface area, and particle diameter, were controlled well can be obtained by maintaining salt concentration in a reaction vessel, ammonium ion concentration, pH, and temperature within fixed limits.

[0009] That is, Zn dissolves [at least one or more sorts of 0.5 - 5 % of the weight and an yttrium, or calcium] three to 8% of the weight, cobalt dissolves 0.1 - 3 % of the weight, and high density nickel hydroxide 8-30m²/g and whose mean particle diameter 2.0g [cc] /or more and specific surface area are [the field full width at half maximum in an X diffraction (101)] 5-20 micrometers for 0.85-1.2degree/2theta, and tapping density is obtained.

[0010] Said nickel hydroxide is obtained by holding salt concentration in a tub in **5 mS/cm in the range of 50 - 200 mS/cm, and holding ammonium ion concentration in **0.5 g/l in the range of 1 - 10 g/l.

[0011] Moreover, said nickel hydroxide is obtained by holding Reaction pH in **0.05 in 11.0-13.0, and holding reaction temperature in **0.5 ** in 25-80 degrees C.

[0012] As a modifier of salt concentration, a sodium chloride, potassium chloride, a sodium sulfate, potassium sulfate, hydrochloric-acid ammonium, an ammonium sulfate, etc. are mentioned.

[0013] As a calcium salt, nitrates, acetate, oxalates, etc. other than a sulfate are used. Since a calcium sulfate is poorly soluble, it is not used for water.

[0014]

[Embodiment of the Invention] In case a solid-state crystal is generally deposited from the inside of an aqueous solution, if the concentration gradient is large, the deposit of a particle will increase. That is, as for the mechanism which deposits a solid-state crystal from the inside of an aqueous solution, an aqueous solution serves as a semi- saturation state -> saturation state -> supersaturation condition -> crystal deposit. It is necessary to perform the above-mentioned mechanism smoothly as slowly as possible to grow up a particle, and to take the small concentration gradient near a saturation state for that purpose.

[0015] However, the solubility curve of nickel hydroxide changes very a lot to pH. That is, the concentration gradient of the nickel to pH is very large in an aqueous solution. Therefore, only generation of a particle can be desired by the usual method. In this invention, by using nickel as ammonium complex salt, the concentration gradient of the nickel to pH in the inside of an aqueous solution was made small, and the particle was grown up.

[0016] Only by making three components into a constant rate and controlling pH, the ammonium ion concentration in liquid changes with decomposition and evaporation of ammonia, and generating of the crystalline nucleus produced from ammonium complex salt becomes unstable. By controlling the ammonium ion concentration in liquid, generating of a crystalline nucleus becomes fixed for the first time, and it becomes that to which whenever [growth / of a particle] was equal.

[0017] Since the ammonium ion supply object and alkali-metal hydroxide corresponding to the amount of nickel to need are always needed in order to hold the condition of the above-mentioned mechanism, a reaction production process is considered as continuation. Here, by carrying out an agitating speed early, scouring of particles is put together and the spherical high density nickel hydroxide accompanied by [with a repeat] polishing and growth in a fluidity is obtained.

[0018] In addition, the ammonium ion supply object used at the reaction in this invention is used as reaction intermediate so that it may be expressed with a reaction formula (1) and (2). The case of a nickel sulfate, ammonia, and a sodium hydroxide is shown for nickel salt, an ammonium ion supply object, and an alkali-metal hydroxide, respectively (in order to simplify a formula, although cobalt, calcium, and an yttrium were excluded, they go via ammonium complex salt similarly). Like [it is ***** from a formula and], ammonia 4Eq or more is unnecessary, and can be managed with about at most 0.5Eq small quantity.

[0019]

$\text{NiSO}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{nickel}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (1)

$\text{nickel}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{nickel}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3$ (2)

The reason which limited the reaction condition by claim 3 is as follows.

[0020] - Salt concentration <50 in a tub (mS/cm) Crystal growth is controlled and only the thing of low density is obtained.

> 200 (mS/cm) It becomes easy to crystallize a nickel salt aqueous solution, and it becomes impossible to supply adequately.

> **5 (mS/cm) If dispersion becomes large five or more, the non-set of crystallinity will increase.

[0021] - Ammonium ion concentration <1 in a tub (g/l) Formation of complex salt decreases and a minute particle increases. Stabilization becomes difficult.

> 10 (g/l) The ammonia residue in nickel hydroxide increases.

> **0.5 (g/l) If dispersion becomes large 0.5 or more, the non-set of crystallinity will increase.

[0022] - Reaction pH<11.0 in a tub Crystal growth becomes quick and a crystal becomes large too much.

> 13.0 Crystal growth is controlled and only the thing of low density is obtained.

> **0.05 Dispersion of a crystal and the distribution width of face of particle diameter become small.

[0023] - Reaction temperature <25 degree C in a tub The crystal of mineral salt becomes easy to deposit and high concentration cannot be maintained.

> 85 degrees C Adjustment by the pH meter becomes difficult.

> **0.5 degrees C Dispersion of a crystal and the distribution width of face of particle diameter become small.

[0024] In claim 1, an operation of the dissolution element in nickel hydroxide and the reason of range limitation are as follows.

[0025] - In order that Zn addition may distort the crystal lattice of nickel hydroxide and may make migration of a proton smooth, it has the effect which is a charge by-product and controls generation of gamma-NiOOH with a low utilization factor.

[0026] The reason for numerical limitation: <3 (%) There are few effects of gamma-NiOOH generation control. That is, an electrode swells and cycle deterioration is caused.

> 8 (%) A nickel content decreases and capacity falls. Moreover, particle growth becomes slow and the nickel hydroxide of high density is hard to be obtained.

[0027] - Co addition makes smooth conversion to beta-NiOOH of beta-nickel 2 at the time of charge (OH), and has the effect which controls the oxygen evolution competitive reaction at the time of an elevated temperature by compound addition with Zn.

[0028] The reason for numerical limitation: <0.5 (%) The effect of elevated-temperature

property amelioration does not show up.

> 5 (%) Discharge potential is lowered. A nickel content decreases and capacity falls. In compound dissolution with Zn, the nickel hydroxide of high density is hard to be obtained.

[0029] - Y addition has the effect which is a charge by-product at the time of an elevated temperature, controls generation of gamma-NiOOH with a low utilization factor, and controls electrode swelling by compound addition with Zn.

[0030] The reason for numerical limitation: <0.1 (%) The effect of elevated-temperature property amelioration does not show up. A cycle improvement effect does not show up.

> 3 (%) A nickel content decreases and capacity falls. In compound dissolution with Zn and Co, the nickel hydroxide of high density is hard to be obtained.

[0031] - calcium addition is effective in raising the utilization factor at the time of an elevated temperature.

[0032] The reason for numerical limitation: <0.1 (%) The effect of elevated-temperature property amelioration does not show up. A cycle improvement effect does not show up.

> 3 (%) A nickel content decreases and capacity falls. In compound dissolution with Zn and Co, the nickel hydroxide of high density is hard to be obtained.

[0033] The reason which limited the physical properties of nickel hydroxide by claim 1 is as follows.

[0034] - Field full-width-at-half-maximum <0.85 in an X diffraction (101) (degree) Migration of the proton in the inside of liquid is not smooth.

> 1.2 (degree) A crystal collapses.

[0035] - Tapping density <2.0 (g/cc) Restoration nature worsens.

[0036] - Specific-surface-area <8 (m²/g) A giant particle increases and restoration nature worsens.

> 30 (m²/g) Hole capacity increases.

[0037] - Mean-particle-diameter <5 (μm) A particle increases and restoration nature worsens.

> 20 (μm) A giant particle increases and restoration nature worsens.

[0038]

[Example]

(Example 1) Carrying out the continuation injection of the nickel nitrate aqueous solution of 2 mol/L, the zinc nitrate aqueous solution of 0.13 mol/L, the cobalt nitrate aqueous solution of 0.035 mol/L, the calcium nitrate aqueous solution of 0.058 mol/L, and the ammonium-nitrate aqueous solution of 5 mol/L, the sodium-hydroxide aqueous solution of 10 mol/L was thrown into the reaction vessel with an agitator so that pH in a reaction vessel might be maintained automatically 12.0. Moreover, the sodium nitrate was added, salt concentration was adjusted to 100 mS/cm, and the temperature in a reaction vessel was maintained at 40 degrees C, and was always stirred from the agitator. Desiccation processing of the generated hydroxide was taken [make it overflow from an overflow pipe and] out and carried out [rinsed, dehydrated and]. Thus, high density nickel hydroxide was obtained.

[0039] (Examples 2-5 and examples 1-4 of a comparison) Although the manufacture procedure was the same as that of an example 1, an alloying element, its compounding ratio, and a reaction condition were changed. They are shown in a table 1.

[0040]

[A table 1]

	Zn (mol/ L)	Co (mol/ L)	Ca (mol/ L)	Y (mol/ L)	塩濃度 (mS/cm)	7%ニーム 付着濃度 (g/L)	pH	温度 (℃)
実施例 1	0.13	0.035	0.058	0	100	2	12.0	40
実施例 2	0.15	0.035	0	0.0088	120	8	12.5	45
実施例 3	0.26	0.045	0.028	0	60	3	11.5	40
実施例 4	0.10	0.12	0.032	0.011	180	5	11.0	50
実施例 5	0.11	0.19	0.071	0.024	150	10	12.5	60
比較例 1	0.057	0	0.028	0.013	40	3	12.0	40
比較例 2	0.13	0.035	0	0	100	0.5	12.0	20
比較例 3	0.18	0.035	0.17	0	150	4	11.8	50
比較例 4	0.17	0.035	0	0.07	250	4	12.0	50

[0041] (Measuring method of physical properties)

[A table 2]

項 目	測 定 方 法
Zn, Co, Ca, Y	ICP (セイコー電子製 SPS7000S) を使用。
タッピング密度	SEISINN TAPDENSER KYT3000を用いる。20ccセルの重量を測定する。(A) 480meshフルイで本品を自然落下して充填する。200回のタッピング後セルの重量(B)と充填容積(C)を測定し、算出する。(B-A)/C。
半値幅	(101)面…X線回折装置(理学製RINT2000)を用い、38.4deg.で測定。
比表面積	窒素を吸着質とし、「オートソーブ1」(クワンタークロム社製)を用い脱離等温線を求め、算出する。
平均粒径	粒度分布計(堀場製作所製、LA910)を用いた。レーザー法により測定し、累積50%に相当する値を求める。

[0042]

[A table 3]

表1の実施例及び比較例を、表2の測定方法で、粉体物性を測定した。

	Zn (%)	Co (%)	Ca (%)	Y (%)	タビツク 密度 (cc/g)	半値幅 [101] (°)	比表面積 (m ² /g)	平均粒径 (μ)
実施例1	4.0	0.9	1.1	0	2.18	1.002	18.2	10.6
実施例2	4.8	1.0	0	0.4	2.10	0.974	17.1	11.9
実施例3	7.7	1.2	0.5	0	2.01	0.903	12.7	7.3
実施例4	3.2	3.3	0.6	0.5	2.08	0.992	13.6	8.8
実施例5	3.1	5.0	1.3	0.9	2.06	0.875	10.4	6.5
比較例1	2.2	0	0.5	0.6	2.16	0.923	18.1	8.3
比較例2	4.1	1.1	0	0	2.14	0.984	16.8	10.5
比較例3	5.2	1.0	3.1	0	1.78	0.833	12.2	4.2
比較例4	5.0	0.9	0	2.9	1.82	0.819	9.6	3.6

[0043] (The evaluation method as a cell) The positive electrode was produced using each nickel hydroxide obtained in examples 1-5 and the examples 1-4 of a comparison, respectively. That is, little 1 cobalt-oxide powder was mixed to nickel hydroxide, the CMC (carboxymethyl cellulose) aqueous solution was added and this mixture was made into the shape of a paste, and the foaming nickel base which is a base material was filled up, and desiccation pressurization was carried out, and it was used as the positive electrode. The charge and discharge of this positive electrode were carried out in the potassium-hydroxide aqueous solution by having made the cadmium negative electrode into the partner pole, and the active material utilization factor and the charge-and-discharge cycle life were measured. At this time, temperature was held at 50 degrees C.

[0044] The active material utilization factor was searched for as follows. That is, it charged to 150% of geometric capacity by the charging current of 0.1C to the geometric capacity of a positive electrode, and discharged to 1.0V by the discharge current of 1/5C after that, and the observation discharge capacity to geometric capacity was expressed with percentage.

Active material utilization factor (%) = (1.0 by V discharge capacity / nickel hydroxide geometric capacity) x 100 [0045] It charged by the charging current of 1C for 1 hour, and continuous discharge of the cycle life was carried out to 1.0V by the discharge current of 1C after the 30-minute pause, and it considered this charge and discharge as the time of a charging time value falling to 60% to a repeat and early continuous discharge time amount. The acquired active material utilization factor is shown in a table 4.

[0046]

[A table 4]

	活物質利用率 (%)	充放電サイクル寿命 (サイクル)
実施例 1	96	580
実施例 2	94	543
実施例 3	97	579
実施例 4	95	551
実施例 5	93	524
比較例 1	90	435
比較例 2	88	468
比較例 3	89	452
比較例 4	86	472

[0047] In the comparison with the example of a table 4, and the example of a comparison, Zn dissolves [at least one or more sorts of an yttrium or calcium] 0.5 to 5% of the weight three to 8% of the weight, cobalt dissolves 0.1 - 3 % of the weight, and 0.85-1.2degree/2theta, and tapping density use [the field full width at half maximum in an X diffraction (101) / 2.0g / cc / /or more and specific surface area / 8-30m2/g and mean particle diameter] the nickel hydroxide which is 5-15 micrometers. The rate for high interest and long cycle life at the time of an elevated temperature are attained.

[0048]

[Effect of the Invention] Like [it is ***** with the above explanation and], the utilization factor of this invention in an elevated temperature is high as an object for the paste type nickel positive electrodes of an alkaline battery, high density nickel hydroxide with a long cycle life is offered, and industrial value is size very much.

[Translation done.]